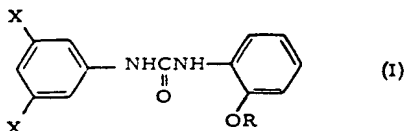


JA 0098152
JUL 1980

63225 C/36 C03 HOKK 16.01.79
HOKKO CHEM IND KK *JS 5098-152
16.01.79-JA-002267 (25.07.80) A01n-47/30 C07c-127/19
Fungicidal phenylurea derivs. - useful in control of rice blast,
helminthosporium leaf spot of rice and downy mildew of cucumber

Phenylurea derivatives of formula (I) are new:



(where X is halogen; R is H, lower alkyl, lower alkanoyl or lower alkylcarbamoyl).

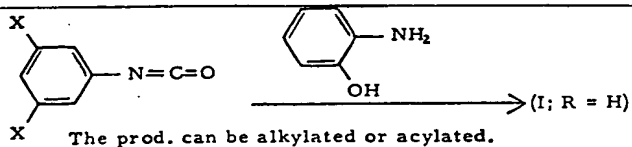
USE/ADVANTAGES

(I) have fungicidal effect, and are particularly effective in the control of blast of rice, helminthosporium leaf spot of rice and downy mildew of cucumber.

PREPARATION

C(10-A13D, 12-A2). 2

47



EXAMPLE

18.8 g of 2-aminophenol, 100 mg NEt_3 and 100 ml of acetone are placed in a flask, and a soln. of 11.0 g of 3,4-dichlorophenylisocyanate in 30 ml of acetone is dropwise added. The soln. is stirred for 2 hours. Removal of acetone gives 29.5 g of 3-(3,5-dichlorophenyl)-1-(2-hydroxyphenyl)-urea, m. pt. 185.0-185.5°C.

29.7 g of this cpd., 12.6 g of Me_2SO , 13.8 g K_2CO_3 and 150 ml of acetone are placed in a flask, and the mixt. is refluxed for 4 hours. Work-up gives 30.5 g of 3-(3,5-dichlorophenyl)-1-(2-methoxyphenyl)-urea, m. pt. 184.0-185.0°C.

60 parts of (I), 23 parts MEK and 17 parts of polyoxyethylenenonylphenyl ether are mixed to give an emulsion containing 60% active component. (4ppW108). JS5098152
63225C

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-98152

⑬ Int. Cl.³
C 07 C 127.19
A 01 N 47.30

識別記号

庁内整理番号
6794-4H
7142-4H

⑭ 公開 昭和55年(1980)7月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ フェニル尿素誘導体

⑯ 特 願 昭54-2267
⑰ 出 願 昭54(1979)1月16日
⑱ 発 明 者 高橋健爾
伊勢原市下落合499-23
⑲ 発 明 者 大山廣志

茅ヶ崎市提348番地B-22-19
⑳ 発 明 者 和田拓雄
秦野市下大槻410番地下大槻団
地1-10-304
㉑ 出 願 人 北興化学工業株式会社
東京都中央区日本橋本石町4丁
目2番地

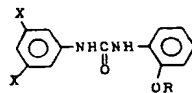
明 細 書

1. 発明の名称

フェニル尿素誘導体

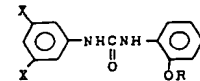
2. 特許請求の範囲

1) 一般式



(但しXはハロゲン原子を示しRは水素原子、低級アルキル基、低級アルキルカルボニル基または低級アルキルカルバモイル基を示す)で表わされるフェニル尿素誘導体

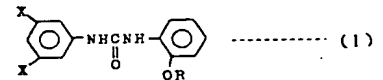
2) 一般式



(但しXはハロゲン原子を示し、Rは水素原子、低級アルキル基、低級アルキルカルボニル基または低級アルキルカルバモイル基を示す)で表わされるフェニル尿素誘導体を有効成分として含有することを特徴とする農園芸用殺菌剤

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規で有用なフェニル尿素誘導体に関するものであり詳しくは一般式(1)



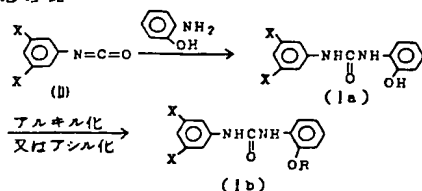
(但しXはハロゲン原子を示し、Rは水素原子、低級アルキル基、低級アルキルカルボニル基または低級アルキルカルバモイル基を示す)で表わされるフェニル尿素誘導体およびこれらの誘導体を有効成分として含有することを特徴とする農園芸用殺菌剤に関するものである。

本発明者等は農園芸用作物の病害防除に有用な薬剤を開発するべく多数の化合物を探索した。その結果前記一般式(1)で表わされるフェニル尿素誘導体が極めて高い防除活性を示し農園芸用殺菌剤として特に稲のいもち病、ごま葉枯病、キヌワリのべと病等に優れた防除効果を有する優れた薬剤であることを見出した。

前記一般式(1)の化合物は次の反応性路により

製造することができる。

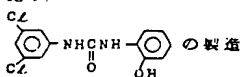
反応経路



(上記式中 X, R は一般式(II)と同じ意味を有する)

次に本発明化合物を製造する方法を例示する。

実施例 1

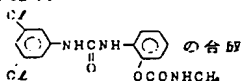


300ml フラスコに 2-アミノフェノール 18.8g、トリエチルアミン 100g、アセトン 100ml を入れ水浴下撹拌しながら 3,4-ジクロロフェニルイソシアネート 11.0g をアセトン 30ml に溶解し滴下した。滴下後 2 時間撹拌を続けた。反応終了後、アセトンを減圧にて留去すると題記化合物が 29.5g 淡茶色結晶として得られた。ジオキサソ-アセ

- 3 -

ル)-1-(2-ヒドロキシフェニル)-ウレア 29.7g とトリエチルアミン 10.1g とクロホルム 150ml を入れ、アセチルクロライド 7.8g をクロホルム 30ml に溶解し撹拌しながら水浴下滴下した。滴下後 1 時間撹拌した。反応終了後水を加え有機層を分取した。有機層を水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥し減圧にて溶媒を留去すると題記化合物が 32.6g 淡茶色結晶として得られた。アセトン-シクロヘキサン混合溶媒で再結晶すると白色結晶となり融点 182.0~184.0℃を示した。

実施例 4



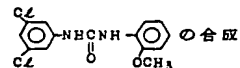
300ml フラスコに 3-(3,5-ジクロロフェニル)-1-(2-ヒドロキシフェニル)-ウレア 29.7g、テトラヒドロフラン 150ml、メチルイソシアネート 6.3g、トリエチルアミン 100g を入れ窒素下で 2 時間撹拌した。減圧にて溶媒を留去する時化合物が 35.3g 淡茶色結晶として得られた。

- 5 -

特開 昭55-98152(2)

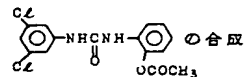
トン混合溶媒で再結晶すると白色結晶となり融点 185.0~185.5℃を示した。

実施例 2



300ml フラスコに 3-(3,5-ジクロロフェニル)-1-(2-ヒドロキシフェニル)-ウレア 29.7g とジメチル硫酸 12.6g と無水炭酸カリウム 13.8g とアセトン 150ml を入れ 4 時間撹拌した。反応終了後、水とベンゼンを加え有機層を分取した。有機層を水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧にて溶媒を留去すると題記化合物が 30.5g 淡茶色結晶として得られた。アセトンにて再結晶すると白色結晶となり融点 184.0~185.0℃を示した。

実施例 3



300ml フラスコに 3-(3,5-ジクロロフェニル)-1-(2-ヒドロキシフェニル)-ウレア 29.7g とトリエチルアミン 10.1g とクロホルム 150ml を入れ、アセチルクロライド 7.8g をクロホルム 30ml に溶解し撹拌しながら水浴下滴下した。滴下後 1 時間撹拌した。反応終了後水を加え有機層を分取した。有機層を水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥し減圧にて溶媒を留去すると題記化合物が 32.6g 淡茶色結晶として得られた。アセトン-シクロヘキサン混合溶媒で再結晶すると白色結晶となり融点 182.0~184.0℃を示した。

- 4 -

アセトン-テトラヒドロフラン混合溶媒で再結晶すると白色結晶となり融点 180.0~182.0℃を示した。

前記一般式(I)の代表化合物を例示すると第1表のとおりであるが本発明はこれらに限定されるものではない。

第 1 表

| 化合物番号 | 化学構造式 | 物性値 融点(℃) |
|-------|-------|-------------|
| 1 | | 185.0~185.5 |
| 2 | | 184.0~185.0 |
| 3 | | 182.0~184.0 |
| 4 | | 180.0~182.0 |

- 6 -

化合物番号は以下の実施例および試験例において参照される。

本発明化合物を農園芸用殺菌剤として使用する場合は粉剤（D.L.型あるいはフローグスト型粉剤を含む）、水和剤、乳剤、粒剤、微粒剤およびその他一般に行なわれる形態の薬剤として使用することが可能である。本発明に使用される担体、または液体のいずれでもよく、また特定の担体に固定されるものではない。固体担体としては例えば樹木の粘土類、カオリン、クレー、けいそう土、タルク、シリカ類等が挙げられ、液体担体としては本発明に係る有効成分化合物に対して溶解となるものおよび非溶解であつても補助剤により有効成分化合物を分散または溶解しうるものならば使用しうる。例えば、ベンゼン、キシレン、トルエン、クロシン、アルコール類、ケトン類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド類が挙げられる。これに適当な界面活性剤、その他の補助剤例えば展着剤、粘着剤等を混合し、水溶液あるいは乳剤として使用できる。また本発明化合物は省力

- 7 -

70%を含有する水和剤を得る。

実施例 8 （粒剤）

化合物番号 4 の化合物 5 部、ラウリルスルフェート 1.5 部、リグニンスルホン酸カルシウム 1.5 部、ベントナイト 2.5 部および白土 6.7 部にクレー 1.5 部を加えて混練機で混練した後造粒し流動乾燥機で乾燥すると 5% 粒剤を得る。

次に本発明に係る農園芸用殺菌剤の防除効果を試験例により具体的に説明する。

試験例 1 水稻のいもち病防除効果試験（予防）

温室内で直径 9 cm の黒焼鉢で土耕栽培した水稻（品種：朝日）の第 3 葉期苗に実施例 3 に準じて調製した乳剤の所定濃度薬液をベルジャダスターを用いて均一に散布した。散布 1 日後にいもち病菌胞子懸濁液を噴霧接種した。接種後一夜温室条件（湿度 95~100%、温度 24~25℃）に保った。接種 5 日後に第 3 葉の 1 葉あたりの病斑数を調査し防除価を下記式により算出した。

$$\text{防除価(\%)} = \frac{\text{無散布区の病斑数} - \text{散布区の病斑数}}{\text{無散布区の病斑数}} \times 100$$

- 9 -

特開 昭55-98152(3)

化および防除効果を確実にするためにその他の殺菌剤、殺虫剤、除草剤、植物生長調節剤等と混合して使用することができる。

次に本発明化合物を使用する若干の実施例を示すが、主要化合物および添加物は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例 5 （粉剤）

化合物番号 1 の化合物 2 部およびクレー 9.8 部を均一に混合粉砕すれば有効成分 2% を含有する粉剤を得る。

実施例 6 （乳剤）

化合物番号 2 の化合物 6.0 部、メチルエチルケトン 2.3 部およびポリオキシエチレンニルフェニルエーテル 1.7 部を混合して溶解すれば有効成分 6.0% を含有する乳剤を得る。

実施例 7 （水和剤）

化合物番号 3 の化合物 7.0 部、アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム 3 部、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル 5 部および白土 2.3 部を均一に混合して均一組成の微粉末状の有効成分

- 8 -

次にその試験結果を示せば第 2 表のとおりである。

試験例 2 水稻ごまはがれ病防除効果試験

温室内で直径 9 cm の黒焼鉢で土耕栽培した水稻（品種：朝日）の第 4 葉期苗に実施例 2 に準じて調製した水和剤を水で希釈し所定の濃度にした薬液を散布し、散布 1 日後に稲ごまはがれ病菌の分生胞子懸濁液を噴霧接種した。接種 5 日後に第 4 葉の 1 葉あたりの病斑数を調査し、下記式により防除価を算出した。

$$\text{防除価(\%)} = \frac{\text{無散布区の病斑数} - \text{散布区の病斑数}}{\text{無散布区の病斑数}} \times 100$$

次にその試験結果を示せば第 2 表のとおりである。

試験例 3 トマトの疫病防除効果試験

温室内において直径 9 cm の黒焼鉢で土耕栽培したトマト幼苗（品種：世界一、第二本葉期苗）に実施例 4 に準じて調製した水和剤を水で希釈して所定濃度にした薬液を加圧噴霧器により散布した。散布 1 日後に馬鈴薯塊基上に形成させたトマト疫

- 10 -

特開 昭55-98152(4)

第 2 表

| 試験例 番号 | 供試化合物 番号 | 散布濃度 (ppm) | 防 除 価 (%) | 薬 害 |
|-----------|-------------|---------------|--------------|-----|
| 1 | 1 | 200 | 100 | なし |
| " | 2 | " | 70 | " |
| " | 3 | " | 80 | " |
| " | 4 | " | 70 | " |
| " | IBP | " | 85 | " |
| 2 | 1 | 500 | 89 | " |
| " | 3 | " | 87 | " |
| " | トリアジン | " | 90 | " |
| 3 | 1 | " | 90 | " |
| " | TPN | " | 85 | " |
| 4 | 1 | " | 100 | " |
| " | 2 | " | 100 | " |
| " | TPN | " | 98 | " |

なお表中 IBP は 0,0 - ジイソプロピル 8 - ベンジルホスホロチオレート、トリアジンは 2,4 - ジクロロ - 6 - (オ - クロロアニリノ) - 1,3,5 - トリアジンを、TPN はテトラクロロイソフタロニ

-12-

病菌の遊走子のうを水で稀釈して懸濁させ、トマト葉に点滴接種した。接種後 20℃ の温室（湿度 95～98%）に保ち、3 日後に調査して次式により防除価を算出した。

$$\text{防除価}(\%) = \left(1 - \frac{\text{発病葉数}}{\text{接種葉数}}\right) \times 100$$

その結果は第 2 表のとおりである。

試験例 4 キュウリべと病防除効果試験

温室内で直径 9cm の素焼鉢で土耕栽培したキュウリ（品種：利根半白の第 2 本葉期苗）に実施例 4 に準じて調製した水和剤を水で稀釈して所定の濃度にした薬液を加圧噴霧器により散布し散布 1 日後にべと病胞分生胞子のう懸濁液を噴霧接種した。接種 7 日後に第 1 葉の病斑面積歩合(%)を調査し、無散布区との対比で防除価(%)を算出した。試験は 1 区 3 連制で行ない平均防除価を試験例 1 のようにして算出した。その結果は第 2 表のとおりである。

-11-

トリルを含有する市販の殺菌剤である。

試験例 5 各種植物病原菌に対する抗菌性試験

薬剤をアセトンに溶解し、その 1ml と 60℃ 前後に冷した増地（米状菌：PSA 増地 pH 5.8；細菌：炭研増地 pH 7.0）20ml を直径 9cm のシャーレ内で混和し、所定濃度の薬剤含有米天平板を調整する。一夜上置をはずしてアセトンをとばしたのち、予め斜面増地で培養（米状菌 24℃、細菌 28℃ 2 日間）した供試菌の胞子懸濁液を白金耳で薬剤含有増地上に接種する。米状菌は 24℃、細菌は 28℃ で 48 時間培養後に各菌の生育状況を下記基準で調査した。その結果は第 3 表のとおりである。

調査基準（菌の生育基準）

- : 菌の生育が全く認められないもの
- + : 菌液塗抹部に細菌のコロニー形成が認められるにすぎず、しかもその生育は著しく抑制されているもの
- ++ : 菌液塗抹部に多くのコロニー形成が認められるが菌液部全面を覆うにいたらずその生育に

-13-

著しく抑制されているもの

- : 菌液塗抹部ほぼ全面に菌の生育が認められるがその生育密度は劣るもの
- : 菌液塗抹部全面に菌の生育が認められしかも正常な生育をしているもの
- : 菌の生育は旺盛であり菌液塗抹部からはみだし菌液部に進展しているもの

第 3 表

| 供試化合物番号 | 薬剤濃度 (ppm) | 米 状 菌 | | | | | | 細 菌 | | | |
|---------|---------------|------------|-----------|----------|------------|--------|---------|-----------|---------|------------|---------|
| | | キュウリつるわね病菌 | トマトはかばか病菌 | イネばかなえ病菌 | ブドウおそくされ病菌 | ナシ黒斑病菌 | イネいもち病菌 | イネこまはがれ病菌 | ヤマイ軟腐病菌 | キュウリ斑点細菌病菌 | イネ白葉枯病菌 |
| 1 | 50 | — | ++ | — | — | — | — | — | — | + | — |
| 薬剤無添加 | — | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |

特許出願人 北興化学工業株式会社

-14-